

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international(43) Date de la publication internationale  
27 juin 2002 (27.06.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale

WO 02/49596 A2

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : A61K 7/42(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR01/03636(22) Date de dépôt international :  
20 novembre 2001 (20.11.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
00/16521 18 décembre 2000 (18.12.2000) FR(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :  
L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : CANDAU,  
Didier [FR/FR]; 46, rue de la Martinière, F-91570 Bièvres  
(FR).(74) Mandataire : MISZPUTEN, L.; L'Oréal/D.P.I., 6, rue  
Bertrand Sincholle, F-92585 Clichy Cedex (FR).(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,  
SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU,  
ZA, ZM, ZW.(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet  
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet  
européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR,  
IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ,  
CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,  
TD, TG).

## Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée  
dès réception de ce rapportEn ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.(54) Title: FILTERING COMPOSITION CONTAINING A FILTER OF THE TYPE DERIVED FROM DIBENZOYLMETHANE,  
P-METHYL-BENZYLIDENE CAMPHOR AND A DIARYLBUTADIENE COMPOUND(54) Titre : COMPOSITION FILTRANTE CONTENANT UN FILTRE DU TYPE DERIVE DU DIBENZOYLMETHANE, LE  
P-METHYL-BENZYLIDENE CAMPHRE ET UN COMPOSE 4,4-DIARYLBUTADIENE

(57) Abstract: The invention concerns a cosmetic or dermatological composition, for topical use, in particular for skin and hair solar protection. The invention is characterised in that it comprises, in a cosmetically acceptable carrier, at least: (a) a UV filter of the type derived from benzoylmethane and (b) p-methyl benzylidene camphor and (c) a 4,4-diarylbutadiene compound, the weight ratio of the 4,4-diarylbutadiene compound over the benzoylmethane derivative being higher than 2.5 and said composition not containing cinnamate derivative. The invention also concerns a method for improving the light-stability of the p-methyl-benzylidene camphor in the presence of a UV filter of the type derived from benzoylmethane which consists in adding an efficient amount of at least 4,4-diarylbutadiene compound.

(57) Abrégé : L'invention se rapporte à une composition cosmétique ou dermatologique, à usage topique, en particulier pour la photoprotection de la peau et des cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend au moins, dans un support cosmétiquement acceptable : (e) un filtre UV du type dérivé du dibenzoylméthane et (f) le p-méthyl-benzylidène camphre et (c) un composé 4,4-diarylbutadiène ; le rapport en poids du composé 4,4-diarylbutadiène sur le dérivé de dibenzoylméthane étant supérieur à 2,5 et ladite composition ne contenant pas de dérivé de cinnamate. L'invention se rapporte également à un procédé pour améliorer la photostabilité du p-méthyl-benzylidène camphre en présence d'un filtre UV du type dérivé de dibenzoylméthane consistant à ajouter une quantité efficace d'au moins un composé 4,4-diarylbutadiène.

WO 02/49596 A2

**COMPOSITION FILTRANTE CONTENANT UN FILTRE DU TYPE DERIVE DU DIBENZOYLMETHANE, LE P-METHYL-BENZYLIDENE CAMPHRE ET UN COMPOSE 4,4-DIARYLBUTADIENE**

L'invention se rapporte à une composition cosmétique ou dermatologique, à usage topique, en particulier pour la photoprotection de la peau et des cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un support cosmétiquement acceptable :

- (a) au moins un filtre UV du type dérivé du dibenzoylméthane et
- (b) le p-méthyl-benzylidène camphre et
- (c) au moins un composé 4,4-diarylbutadiène ; le rapport en poids du composé 4,4-diarylbutadiène sur le dérivé de dibenzoylméthane étant supérieur à 2,5 et ladite composition ne contenant pas de dérivé de cinnamate.

L'invention se rapporte également à un procédé pour améliorer la photostabilité du p-méthyl-benzylidène camphre en présence d'un filtre UV du type dérivé de dibenzoylméthane consistant à ajouter une quantité efficace d'au moins un composé 4,4-diarylbutadiène.

On sait que les radiations lumineuses de longueurs d'onde comprises entre 280 nm et 400 nm permettent le brunissement de l'épiderme humain, et que les rayons de longueurs d'onde plus particulièrement comprises entre 280 et 320 nm, connus sous la dénomination UV-B, provoquent des érythèmes et des brûlures cutanées qui peuvent nuire au développement du bronzage naturel. Pour ces raisons ainsi que pour des raisons esthétiques, il existe une demande constante de moyens de contrôle de ce bronzage naturel en vue de contrôler ainsi la couleur de la peau ; il convient donc de filtrer ce rayonnement UV-B.

On sait également que les rayons UV-A, de longueurs d'onde comprises entre 320 et 400 nm, qui provoquent le brunissement de la peau, sont susceptibles d'induire une altération de celle-ci, notamment dans le cas d'une peau sensible ou d'une peau continuellement exposée au rayonnement solaire. Les rayons UV-A provoquent en particulier une perte d'élasticité de la peau et l'apparition de rides conduisant à un vieillissement cutané prématuré. Ils favorisent le déclenchement de la réaction érythémateuse ou amplifient cette réaction chez certains sujets et peuvent même être à l'origine de réactions phototoxiques ou photo-allergiques. Ainsi, pour des raisons esthétiques et cosmétiques telles que la conservation de l'élasticité naturelle de la peau par exemple, de plus en plus de gens désirent contrôler l'effet des rayons UV-A sur leur peau. Il est donc souhaitable de filtrer aussi le rayonnement UV-A.

A cet égard, une famille de filtres UV-A particulièrement intéressante est actuellement constituée par les dérivés du dibenzoylméthane, et notamment le 4-ter-butyl-4'-méthoxydibenzoyl méthane, qui présentent en effet un fort pouvoir d'absorption intrinsèque. Ces dérivés du dibenzoylméthane, qui sont maintenant des produits bien connus en soi à titre de filtres actifs dans les UV-A, sont notamment décrits dans les demandes de brevets français FR-A-2326405 et FR-A-2440933, ainsi que dans la demande de brevet européen EP-A-0114607 ; le 4-ter-butyl- 4'-méthoxydibenzoyl méthane est par ailleurs actuellement proposé à la vente sous la dénomination commerciale de "PARSOL 1789" par la Société HOFFMANN LAROCHE.

La Demanderesse a déjà proposé dans la demande de brevet FR-2 607 700 d'associer au 4-tert-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane du p-méthylbenzylidène camphre afin d'améliorer la stabilité à la lumière des compositions cosmétiques contenant du 4-tert-butyl-4'-méthoxydibenzoyl-méthane.

Toutefois, cette solution n'est pas totalement satisfaisante, compte tenu du fait que le p-méthylbenzylidène camphre est lui-même sujet à une disparition progressive sous l'action de la lumière. Les compositions cosmétiques le contenant voient la concentration en p-méthylbenzylidène camphre baisser sous l'action de la lumière et perdent donc de leur efficacité photoprotectrice.

On connaît dans les demandes de brevet EP0967200, DE19746654, DE19755649, EP1008 586, DE 100 07 017, EP 1133980 et EP 1133981 des compositions solaires à base de 4,4-diarylbutadiènes pouvant contenir d'autres filtres complémentaires comme le 4-tert-butyl-4'-méthoxydibenzoyl-méthane et le p-méthylbenzylidène

Or, à la suite d'importantes recherches menées dans le domaine de la photoprotection évoqué ci-dessus, la Demanderesse a maintenant découvert que l'introduction d'un composé 4,4-diarylbutadiène dans une composition contenant du p-méthyl-benzylidène camphre en association avec au moins un dérivé de dibenzoylméthane, et en particulier avec le 4-tert-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane, permettait d'améliorer de façon significative la photostabilité du p-méthyl-benzylidène camphre au sein de telles compositions, et donc l'efficacité globale de ces compositions.

Cette découverte est à la base de l'invention.

La présente invention a donc pour objet une composition cosmétique ou dermatologique, à usage topique, en particulier pour la photoprotection de la peau et des cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un support cosmétiquement acceptable :

- (a) au moins un filtre UV du type dérivé du dibenzoylméthane et
- (b) le p-méthyl-benzylidène camphre et
- (c) au moins un composé 4,4-diarylbutadiène ; le rapport en poids du composé 4,4-diarylbutadiène sur le dérivé de dibenzoylméthane étant supérieur à 2,5 et ladite composition ne contenant pas de dérivé de cinnamate

L'invention se rapporte également à un procédé pour améliorer la photostabilité du p-méthyl-benzylidène camphre en présence d'un filtre UV du type dérivé de dibenzoylméthane consistant à ajouter au moins un composé 4,4-diarylbutadiène dans une quantité efficace permettant d'améliorer la photostabilité du p-méthyl-benzylidène camphre.

Par quantité efficace de 4,4-diarylbutadiène conforme à l'invention, on entend une quantité suffisante pour obtenir une amélioration notable et significative de la photostabilité du p-méthyl-benzylidène camphre de la composition cosmétique photoprotectrice. Cette quantité minimale en agent photostabilisant à mettre en œuvre, qui peut varier selon la nature du support cosmétiquement acceptable retenu

pour la composition, peut être déterminée sans aucune difficulté au moyen d'un test classique de mesure de photostabilité.

Par composé 4,4-diarylbutadiène conforme à l'invention, on entend toute molécule comportant au moins un groupe chromophore 4,4-diarylbutadiène. Celle-ci peut se présenter sous forme de composé simple, d'oligomère ou de polymère possédant sur la chaîne des greffons contenant le groupe chromophore.

Ainsi, selon la présente invention, on peut réaliser des compositions cosmétiques contenant au moins un dérivé de dibenzoylméthane en association avec le p-méthyl-benzylidène camphre, dont la concentration en p-méthyl-benzylidène camphre reste relativement constante même si ces compositions sont soumises à l'action de la lumière.

D'autres caractéristiques, aspects et avantages de la présente invention apparaîtront à la lecture de la description détaillée qui va suivre.

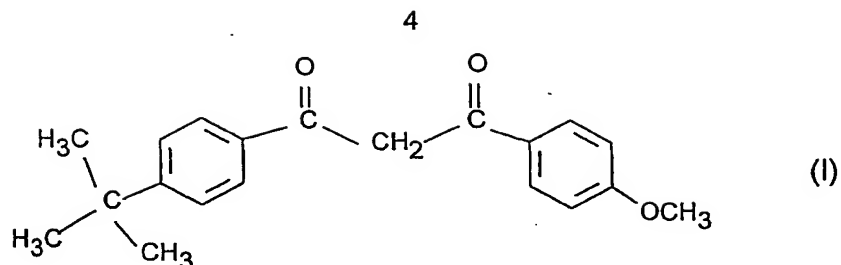
Les compositions visées par la présente invention contiennent donc du p-méthyl-benzylidène camphre en association avec au moins un dérivé de dibenzoylméthane.

Comme indiqué précédemment, les dérivés du dibenzoylméthane visés par la présente invention sont des produits déjà bien connus en soi et décrits notamment dans les documents FR-A- 2 326 405, FR-A- 2 440 933 et EP-A- 0 114 607, documents dont les enseignements sont, pour ce qui touche à la définition même de ces produits, totalement inclus à titre de références dans la présente description.

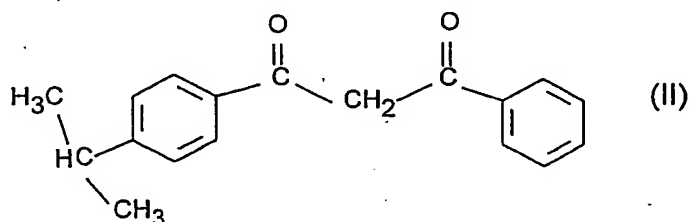
Parmi les dérivés du dibenzoylméthane plus particulièrement visés par la présente invention, on peut notamment citer, de manière non limitative :

- le 2-méthyldibenzoylméthane,
- le 4-méthyldibenzoylméthane,
- le 4-isopropyldibenzoylméthane,
- le 4-tert.-butyldibenzoylméthane,
- le 2,4-diméthyldibenzoylméthane,
- le 2,5-diméthyldibenzoylméthane,
- le 4,4'-diisopropyldibenzoylméthane,
- 4-tert-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane,
- le 2-méthyl-5-isopropyl-4'-méthoxydibenzoylméthane,
- le 2-méthyl-5-tert.-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane,
- le 2,4-diméthyl-4'-méthoxydibenzoylméthane,
- le 2,6-diméthyl-4-tert.-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane.

Parmi les dérivés du dibenzoylméthane mentionnés ci-dessus, on préfère tout particulièrement, selon la présente invention, mettre en oeuvre le 4-tert-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane, notamment celui proposé à la vente sous la dénomination commerciale de "PARSOL 1789" par la Société HOFFMAN LAROCHE, ce filtre répondant à la formule développée (I) suivante :



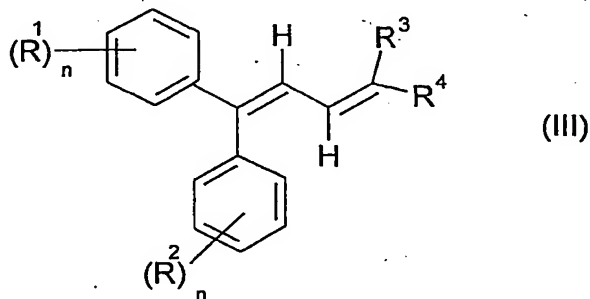
Un autre dérivé du dibenzoylméthane préféré selon la présente invention est le 4-isopropyldibenzoylméthane, filtre vendu sous la dénomination de "EUSOLEX 8020" par la Société Merck, et répondant à la formule développée (II) suivante :



Le ou les dérivés du dibenzoylméthane sont présents dans les compositions conformes à l'invention à des teneurs qui sont de préférence allant de 0,5 à 15% en poids et plus préférentiellement de 1 % à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

Le p-méthylbenzylidène camphre est un filtre liposoluble connu en soi, absorbant dans l'UV-B et vendu notamment sous la dénomination commerciale « EUSOLEX 6300 » par la société Merck. Il est présent dans les compositions conformes à l'invention à des teneurs qui sont de préférence allant de 0,5 à 15% en poids et plus préférentiellement de 1 % à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

Parmi les composés 4,4-diarylbutadiènes conformes à l'invention préférés, on peut choisir les composés répondant à la formule (III) suivante :



dans laquelle le système diène est de configuration Z,Z ; Z,E ; E,Z ou E,E ou des mélanges desdites configurations et où :

- $R^1$  et  $R^2$ , identiques ou différents, désignent hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_{20}$ , linéaire ou ramifié ; un radical alcényle en  $C_2-C_{10}$  ; un radical alcoxy en  $C_1-C_{12}$  ; un radical cycloalkyle en  $C_3-C_{10}$  ; un radical cycloalcényle en  $C_3-C_{10}$  ; un radical alcoxycarbonyle en  $C_1-C_{20}$  linéaire ou ramifié ; un radical monoalkylamino en  $C_1-C_{12}$ , linéaire ou ramifié ; un radical dialkylamino en  $C_1-C_{12}$ , linéaire ou ramifié ; un aryle ; un hétéroaryle ou un substituant hydrosolubilisant choisi parmi un groupe carboxylate, un groupe sulfonate ou un reste ammonium ;
- $R^3$  désigne un groupe  $COOR^5$  ;  $COR^5$  ;  $CONR^5R^6$  ;  $CN$  ; un radical alkyle en  $C_1-C_{20}$ , linéaire ou ramifié ; un radical alcényle en  $C_2-C_{10}$  ; un radical cycloalkyle en  $C_3-C_{10}$  ; un radical bicycloalkyle en  $C_7-C_{10}$  ; un radical cycloalcényle en  $C_3-C_{10}$  ; un radical bicycloalcényle en  $C_7-C_{10}$  ; un aryle en  $C_6-C_{18}$  ; un hétéroaryle en  $C_3-C_7$  ;
- $R^4$  désigne un groupe  $COOR^6$  ;  $COR^6$  ;  $CONR^5R^6$  ;  $CN$  ; un radical alkyle en  $C_1-C_{20}$ , linéaire ou ramifié ; un radical alcényle en  $C_2-C_{10}$  ; un radical cycloalkyle en  $C_3-C_{10}$  ; un radical bicycloalkyle en  $C_7-C_{10}$  ; un radical cycloalcényle en  $C_3-C_{10}$  ; un radical bicycloalcényle en  $C_7-C_{10}$  ; un aryle ; un hétéroaryle ;
- $R^5$  et  $R^6$ , identiques ou différents, désignent hydrogène ;  $[X]_p-R^7$ ,  $C_1-C_6$ -alkylène- $SO_3Y$  ;  $C_1-C_6$ -alkylène- $PO_3Y$  ;  $C_1-C_6$ -alkylène- $N(R^8)_3^+ A^-$  ; un radical alkyle en  $C_1-C_{20}$ , linéaire ou ramifié ; un radical alcényle en  $C_2-C_{10}$  ; un radical cycloalkyle en  $C_3-C_{10}$  ; un radical bicycloalkyle en  $C_7-C_{10}$  ; un radical cycloalcényle en  $C_3-C_{10}$  ; un radical bicycloalcényle en  $C_7-C_{10}$  ; un aryle ; un hétéroaryle ;
- $X$  désigne un groupe  $-CH_2-CH_2-Z-$ ,  $-CH_2CH_2CH_2Z-$ ,  $-CH(CH_3)-CH_2-Z-$ ,  $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-Z-$ ,  $-CH_2-CH(CH_2CH_3)-Z-$  ;
- $A$  désigne  $Cl$ ,  $Br$ ,  $I$ ,  $SO_4R^9$  ;
- $Y$  désigne hydrogène,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Li^+$ ,  $Al^{3+}$ ,  $-N(R^8)_4^+$  ;
- $Z$  désigne  $O$  ou  $NH$  ;
- $R^7$  et  $R^8$  identiques ou différents, désignent hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_6$ , linéaire ou ramifié ; un radical alcényle en  $C_2-C_6$ , linéaire ou ramifié ; un radical acyle en  $C_1-C_6$  linéaire ou ramifié ;
- $R^9$  désigne hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_6$ , linéaire ou ramifié ; un radical alcényle en  $C_2-C_6$  ;
- $n$  varie de 1 à 3 ;
- $p$  varie de 0 à 150.

Comme radicaux alkyle en  $C_1-C_{20}$ , on peut citer par exemple : méthyle, éthyle, n-propyle, 1-méthyléthyle, n-butyle, 1-méthylpropyle, 2-méthylpropyle, 1,1-diméthyléthyle, n-pentyle, 1-méthylbutyle, 2-méthylbutyle, 3-méthylbutyle, 2,2-diméthylpropyle, 1-éthylpropyle, n-hexyle, 1,1-diméthylpropyle, 1,2-diméthylpropyle, 1-méthylpentyle, 2-méthylpentyle, 3-méthylpentyle, 4-méthylpentyle, 1,1-diméthylbutyle, 1,2-diméthylbutyle, 1,3-diméthylbutyle, 2,2-diméthylbutyle, 2,3-diméthylbutyle, 3,3-diméthylbutyle, 1-éthylbutyle, 2-éthylbutyle, 1,2,2-triméthylpropyle, 1-éthyl-1-méthylpropyle, 1-éthyl-2-méthylpropyle, n-heptyle, n-octyle, n-nonyle, n-décyle, n-undécyle, n-dodécyle, n-tridécyle, n-tétradécyle, n-pentadécyle, n-hexadécyle, n-heptadécyle, n-octadécyle, n-nonadécyle ou n-eicosyle.

Comme groupes alcényle en  $C_2-C_{10}$ , on peut citer par exemple : éthényle, n-propényle, 1-méthyléthényle, n-butényle, 1-méthylpropényle, 2-méthylpropényle, 1,1-diméthyléthényle, n-pentényle, 1-méthylbutényle, 2-méthylbutényle, 3-méthylbutényle, 2,2-diméthylpropényle, 1-éthylpropényle, n-hexényle,

1,1-diméthylpropènyle, 1,2-diméthylpropènyle, 1-méthylpentènyle,  
 2-méthylpentènyle, 3-méthylpentènyle,  
 4-méthylpentènyle, 1,1-diméthylbutènyle, 1,2-diméthylbutènyle, 1,3-diméthylbutènyle, 2,  
 2-diméthylbutènyle, 2,3-diméthylbutènyle, 3,3-diméthylbutènyle, 1-éthylbutènyle,  
 2-éthylbutènyle, 1,1,2-triméthylpropènyle, 1,2,2-triméthylpropènyle,  
 1-éthyl-1-méthylpropènyle,  
 1-éthyl-2-méthylpropènyle, n-heptènyle, n-octènyle, n-nonènyle, n-décènyle.

Comme radicaux alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> pour les radicaux R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup>, on peut citer :  
 méthoxy, n-propoxy, 1-méthylpropoxy, n-pentoxy, 3-méthylbutoxy,  
 2,2-diméthylpropoxy, 1-méthyl-1-éthylpropoxy, octoxy, éthoxy, n-propoxy, n-butoxy,  
 2-méthylpropoxy, 1-méthyléthoxy, 1,1-diméthylpropoxy, hexoxy, heptoxy,  
 2-éthylhexoxy.

Comme radicaux cycloalkyles en C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> pour les radicaux R<sup>6</sup> et R<sup>7</sup>, on peut citer par  
 exemple : cyclopropyle, cyclobutyle, cyclopentyle, cyclohexyle, cycloheptyle,  
 1-méthylcyclopropyle, 1-éthylcyclopropyle, 1-propylcyclopropyle, 1-butylcyclopropyle,  
 1-pentylcyclopropyle, 1-méthyl-1-butylcyclopropyle, 1,2-diméthylcyclopropyle,  
 1-méthyl-2-éthylcyclopropyle, cyclooctyle, cyclononyle ou cyclodécyle.

Comme radicaux cycloalcényles en C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> ayant une ou plusieurs doubles liaisons,  
 pour les radicaux R<sup>6</sup> et R<sup>7</sup>, on peut citer : cyclobutènyle, cyclopentènyle,  
 cyclopentadiènyle, cyclohexènyle, 1,3-cyclohexadiènyle, 1,4-cyclohexadiènyle,  
 cycloheptènyle, cycloheptatriènyle, cyclooctènyle, 1,5-cyclooctadiènyle, cy-  
 clooctétraènyle, cyclononènyle ou cyclodécènyle.

Les radicaux cycloalkyles ou cycloalcényles peuvent comporter un ou plusieurs  
 substituants (de préférence de 1 à 3) choisis par exemple parmi halogène comme  
 chlore, fluor ou brome ; cyano ; nitro ; amino ; C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylamino ; C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> dialkylamino ;  
 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alkyle ; C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcoxy ; hydroxy ; ils peuvent également comporter de 1 à 3  
 hétéroatomes comme soufre, oxygène ou azote dont les valences libres peuvent  
 être saturées par un hydrogène ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

Comme radicaux acyle, on peut citer par exemple formyle, acétyle, propionyle, ou n-  
 butyryle.

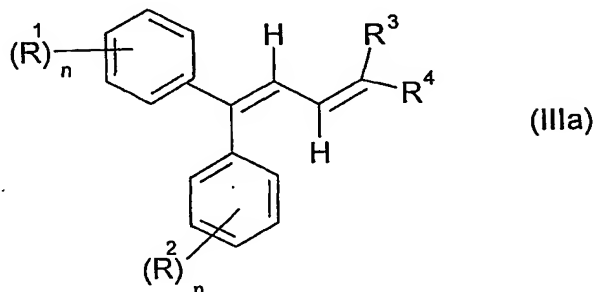
Les groupes bicycloalkyles ou bicycloalcényles sont choisis par exemple parmi les  
 terpènes bicycliques comme les dérivés de pinane, de bornane, de pinène ou de  
 camphre ou d'adamantane.

Les groupes aryles sont de préférence choisis parmi les cycles phényle ou naphthyle,  
 lesquels pouvant comporter un ou plusieurs substituants (de préférence de 1 à 3)  
 choisis par exemple parmi halogène comme chlore, fluor ou brome ; cyano ; nitro ;  
 amino ; C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylamino ; C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> dialkylamino ; C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alkyle ; C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcoxy ; hydroxy.  
 On préfère plus particulièrement phényle, méthoxyphényle et naphthyle.

Les groupes hétéroaryles comportent en général un ou plusieurs hétéroatomes  
 choisis parmi soufre, oxygène ou azote.

Les groupes hydrosolubilisants sont par exemple des groupes carboxylates, sulfonates et plus particulièrement leurs sels avec des cations physiologiquement acceptables comme les sels de métaux alcalins ou les sels de trialkylammonium comme les sels de tri(hydroxyalkyl)ammonium ou de 2-méthylpropan-1-ol-2-ammonium. On peut également citer les groupes ammonium comme les alkylammoniums et leurs formes salifiées avec des anions physiologiquement acceptables.

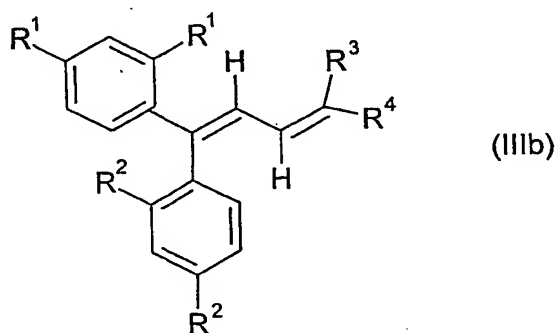
Les composés de formule (III) préférentiels sont choisis parmi ceux de formule (IIIa) suivante :



dans laquelle le système diène est de configuration Z,Z ; Z,E ; E,Z ou E,E ou des mélanges desdites configurations et où :

- R¹ et R², identiques ou différents, désignent hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₈ ; un radical alcoxy en C₁-C₈ ; un substituant hydrosolubilisant choisi parmi un groupe carboxylate, un groupe sulfonate ou un reste ammonium ;
- R³ désigne un groupe COOR⁵ ; CONR⁵R⁶ ; CN ;
- R⁴ désigne un groupe COOR⁶ ; CONR⁶R⁷ ;
- R⁵ désigne hydrogène ; [X]ₚ-R⁷ ; C₁-C₆-alkylène-SO₃Y ; C₁-C₆-alkylène-N(R⁸)₃⁺ A⁻ ;
- R⁶ désigne [X]ₚ-R⁷ ; C₁-C₆-alkylène-SO₃Y ; C₁-C₆-alkylène-N(R⁸)₃⁺ A⁻ ;
- X désigne un groupe -CH₂-CH₂-O-, -CH₂CH₂CH₂O-, -CH(CH₃)-CH₂-O-,
- A désigne Cl, Br, I, SO₄R⁹ ;
- Y désigne hydrogène, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Li⁺, Al³⁺, -N(R⁸)₄⁺
- R⁷, R⁸ et R⁹ identiques ou différents, désignent hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₃, linéaire ou ramifié ;
- n varie de 1 à 3 ;
- p varie de 0 à 50 ;

Les composés de formule (III) encore plus préférentiels sont choisis parmi ceux répondant à la formule (IIIb) suivante :

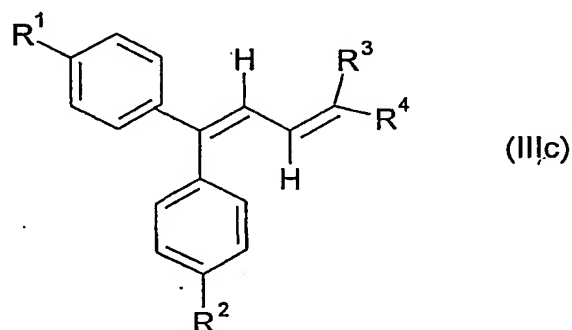




dans laquelle le système diène est de configuration Z,Z ; Z,E ; E,Z ou E,E ou des mélanges desdites configurations et où :

- $R^1$  et  $R^2$ , identiques ou différents, désignent hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_8$  ; un radical alcoxy en  $C_1-C_8$  ;
- $R^3$  désigne un groupe  $COOR^5$  ;  $CONR^5R^6$  ;  $CN$  ;
- $R^4$  désigne un groupe  $COOR^6$  ;  $CONR^5R^6$  ;
- $R^5$  désigne hydrogène ;  $[X]_p-R^7$  ;  $C_1-C_6$ -alkylène- $SO_3Y$  ;  $C_1-C_6$ -alkylène- $N(R^8)_3^+ A^-$  ;
- $R^6$  désigne  $[X]_p-R^7$  ;  $C_1-C_6$ -alkylène- $SO_3Y$  ;  $C_1-C_6$ -alkylène- $N(R^8)_3^+ A^-$  ;
- $X$  désigne un groupe  $-CH_2-CH_2-O-$ ,  $-CH_2CH_2CH_2O-$ ,  $-CH(CH_3)-CH_2-O-$ ,  $-SO_4R^9$  ;
- $A$  désigne  $Cl$ ,  $Br$ ,  $I$ ,  $SO_4R^9$  ;
- $Y$  désigne hydrogène,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Li^+$ ,  $Al^{3+}$ ,  $-N(R^8)_4^+$  ;
- $R^7$ ,  $R^8$  et  $R^9$  identiques ou différents, désignent hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_3$ , linéaire ou ramifié ;
- $p$  varie de 0 à 50.

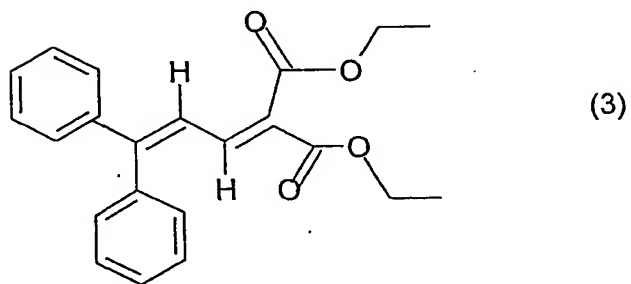
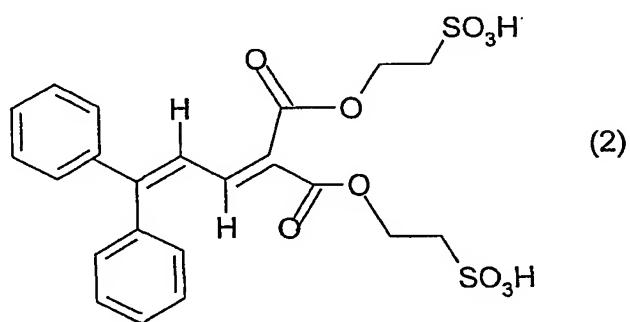
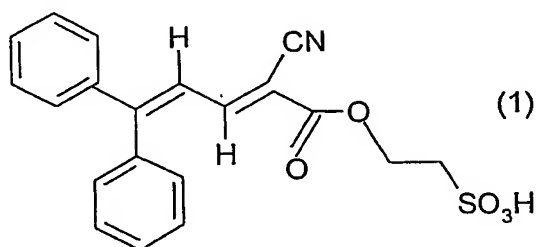
Les composés de formule (III) encore plus préférentiels sont choisis parmi ceux répondant à la formule (IIIc) suivante :

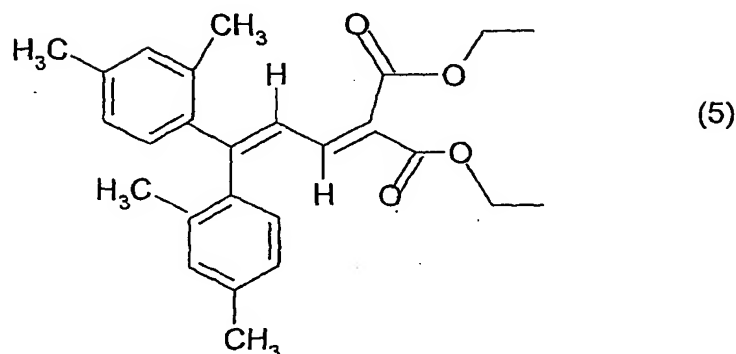
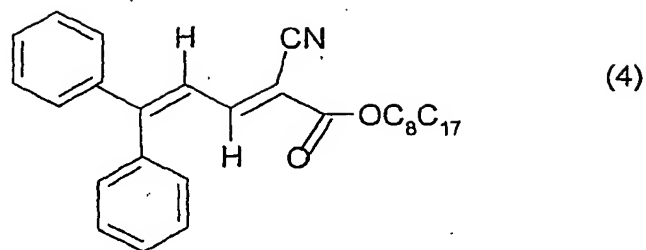


dans laquelle le système diène est de configuration Z,Z ; Z,E ; E,Z ou E,E ou des mélanges desdites configurations et où :

- $R^1$  et  $R^2$ , identiques ou différents, désignent hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_8$  ; un radical alcoxy en  $C_1-C_8$  ;
- $R^3$  désigne un groupe  $COOR^5$  ;  $CONR^5R^6$  ;  $CN$  ;
- $R^4$  désigne un groupe  $COOR^6$  ;  $CONR^5R^6$  ;
- $R^5$  désigne hydrogène ;  $[X]_p-R^7$  ;  $C_1-C_6$ -alkylène- $SO_3Y$  ;  $C_1-C_6$ -alkylène- $N(R^8)_3^+ A^-$  ;
- $R^6$  désigne  $[X]_p-R^7$  ;  $C_1-C_6$ -alkylène- $SO_3Y$  ;  $C_1-C_6$ -alkylène- $N(R^8)_3^+ A^-$  ;
- $X$  désigne un groupe  $-CH_2-CH_2-O-$ ,  $-CH_2CH_2CH_2O-$ ,  $-CH(CH_3)-CH_2-O-$ ,  $-SO_4R^9$  ;
- $A$  désigne  $Cl$ ,  $Br$ ,  $I$ ,  $SO_4R^9$  ;
- $Y$  désigne hydrogène,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Li^+$ ,  $Al^{3+}$ ,  $-N(R^8)_4^+$  ;
- $R^7$ ,  $R^8$  et  $R^9$  identiques ou différents, désignent hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_3$ , linéaire ou ramifié ;
- $p$  varie de 0 à 50.

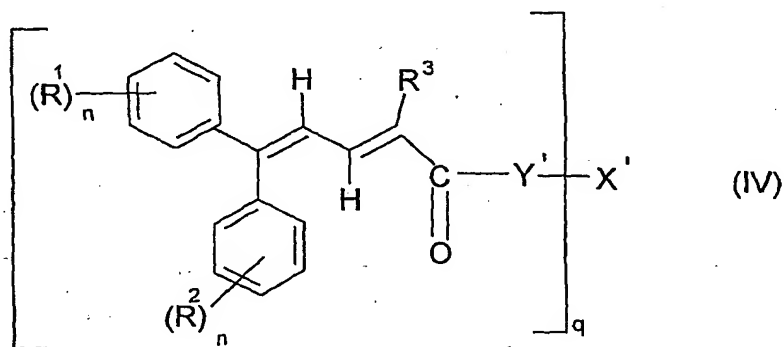
Les composés de formule (III) encore plus particulièrement préférés sont choisis parmi les composés suivants :





Les composés de formule (III) tels que définis ci-dessus sont connus en eux-mêmes et leurs structures et leurs synthèses sont décrites dans les demandes de brevet EP0967200, DE19746654 et DE19755649 (faisant partie intégrante du contenu de la description).

Parmi les composés 4,4-diarylbutadiènes conformes à l'invention préférés, on peut également citer les oligomères répondant à la formule (IV) suivante :



dans laquelle le système diène est de configuration Z,Z ; Z,E ; E,Z ou E,E ou des mélanges desdites configurations et où :

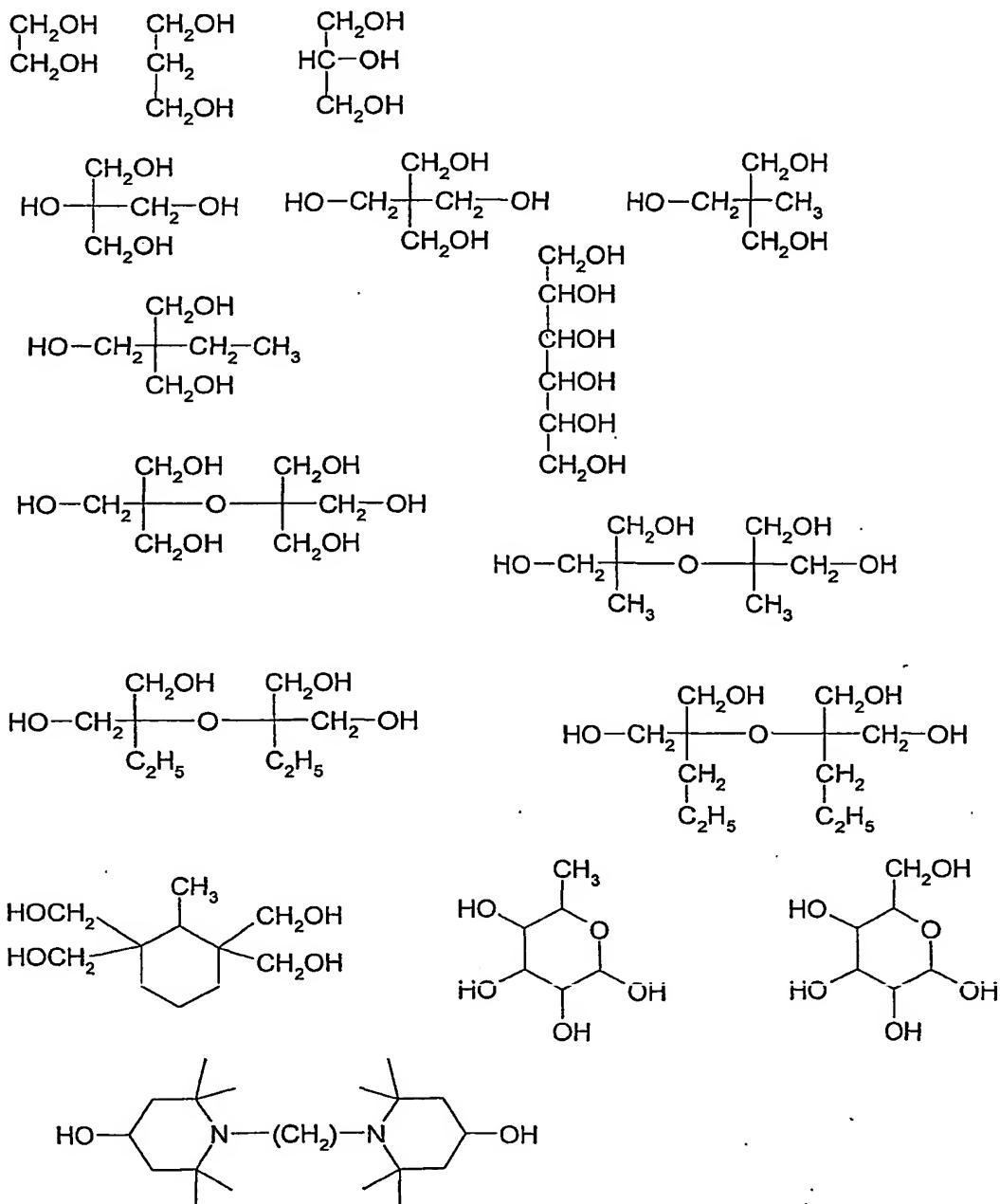
-  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  et  $n$  ont les mêmes significations indiquées dans la formule (III) précédente ;

-  $Y'$  désigne un groupe  $-O-$  ou  $-NR^{10}$  ;

-  $R^{10}$  désigne hydrogène ; un radical alkyle en  $C_1-C_{20}$ , linéaire ou ramifié ; un radical alcényle en  $C_2-C_{10}$  ; un radical cycloalkyle en  $C_3-C_{10}$  ; un radical bicycloalkyle en  $C_7-C_{10}$  ; un radical cycloalcényle en  $C_3-C_{10}$  ; un radical bicycloalcényle en  $C_7-C_{10}$  ; un aryle ; un hétéroaryle ;

- X' désigne un reste de polyol linéaire ou ramifié, aliphatique ou cycloaliphatique comprenant de 2 à 10 groupes hydroxy et de valence q ; la chaîne carbonée dudit reste pouvant être interrompue par un ou plusieurs atomes de soufre ou d'oxygène ; un ou plusieurs groupes imines ; un ou plusieurs alkylimino en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ;
- q varie de 2 à 10.

X' est un reste polyol contenant de 2 à 10 groupes hydroxyles et notamment :



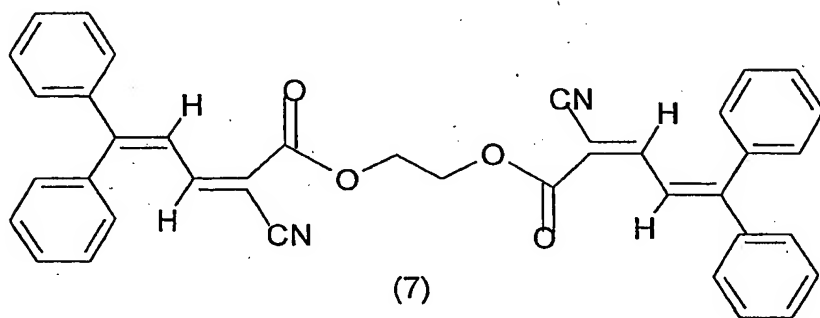
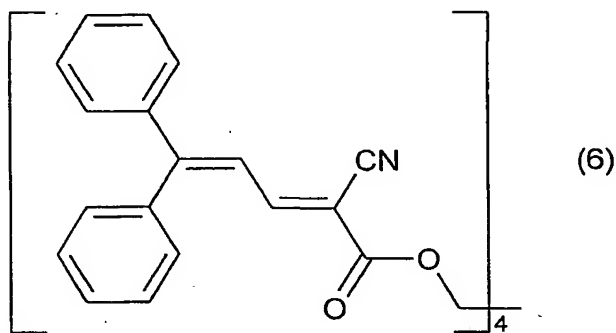
Les composés plus préférentiels de formule (IV) sont ceux pour lesquels :

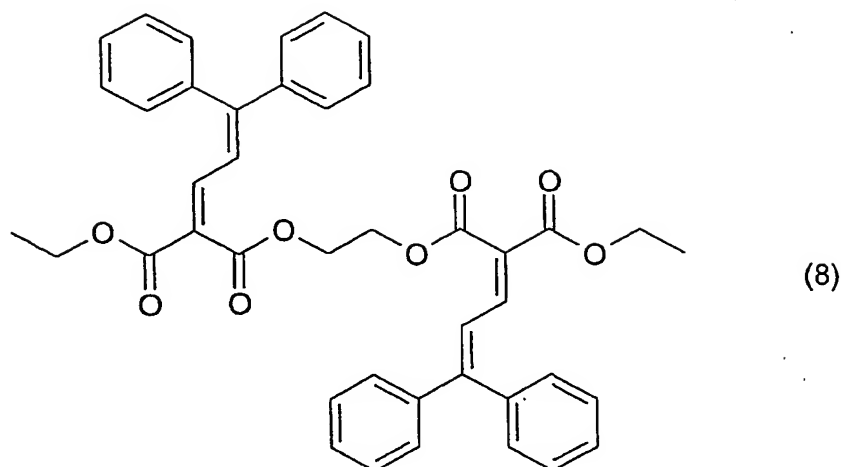
- $R^1$  et  $R^2$ , identiques ou différents, désignent hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_{12}$ ; un radical alcoxy en  $C_1-C_8$ ; un substituant hydrosolubilisant choisi parmi un groupe carboxylate, un groupe sulfonate ou un reste ammonium ;
- $R^3$  désigne un groupe  $COOR^5$ ;  $CONR^5R^6$ ;  $CN$ ; un radical cycloalkyle en  $C_3-C_{10}$ ; un radical bicycloalkyle en  $C_7-C_{10}$  ;
- $R^5$  et  $R^6$ , identiques ou différents, désignent un radical alkyle en  $C_1-C_{20}$ , linéaire ou ramifié ; un radical cycloalkyle en  $C_3-C_{10}$ ; un radical bicycloalkyle en  $C_7-C_{10}$  ; naphthyle ou phényle éventuellement substitué ;
- $X'$  désigne un reste de polyol comprenant de 2 à 6 groupes hydroxy et plus particulièrement de 2 à 4.

Les composés encore plus préférentiels de formule (IV) sont ceux pour lesquels :

- $X'$  désigne un reste d'éthanol ou de pentaerythrol.

Les composés de formule (IV) encore plus particulièrement préférés sont choisis parmi les composés suivants :





Les composés de formule (IV) tels que définis ci-dessus sont connus en eux-mêmes et leurs structures et leurs synthèses sont décrites dans la demande de brevet EP-A-1008586 (faisant partie intégrante du contenu de la description).

Les composés 4,4-diarylbutadiène conformes à l'invention sont présents de préférence dans la composition de l'invention dans des proportions allant de 0,5 à 15% en poids et plus préférentiellement de 1 % à 10% en poids, par rapport au poids total de la composition.

Les compositions conformes à l'invention peuvent comporter en plus d'autres filtres UV organiques complémentaires actifs dans l'UVA et/ou l'UVB (absorbeurs), hydrosolubles ou liposolubles ou bien insolubles dans les solvants cosmétiques couramment utilisés.

Les filtres UV organiques complémentaires sont notamment choisis parmi les anthranilates ; les dérivés salicyliques, les dérivés du camphre autres que le p-méthyl-benzylidène camphre ; les dérivés de triazine tels que ceux décrits dans les demandes de brevet US 4367390, EP863145, EP517104, EP570838, EP796851, EP775698, EP878469 et EP933376 ; les dérivés de la benzophénone ; les dérivés de  $\beta,\beta'$ -diphénylacrylate, les dérivés de benzotriazole, les dérivés de benzimidazole ; les imadazolines ; les dérivés bis-benzoazolyle tels que décrits dans les brevets EP669323 et US 2,463,264 ; les dérivés de l'acide p-aminobenzoïque (PABA) ; les dérivés de méthylène bis-(hydroxyphényl benzotriazole) tels que décrits dans les demandes US5,237,071, US5,166,355, GB2303549, DE 197 26 184 et EP893119 ; les polymères filtres et silicones filtres tels que ceux décrits notamment dans la demande WO-93/04665 ; les dimères dérivés d' $\alpha$ -alkylstyrène tels que ceux décrits dans la demande de brevet DE19855649.

Comme exemples de filtres organiques complémentaires actifs dans l'UV-A et/ou l'UV-B, on peut citer désignés ci-dessus sous leur nom INCI :

Dérivés de l'acide para-aminobenzoïque :

- PABA,
- Ethyl PABA,

- Ethyl Dihydroxypropyl PABA,
- Ethylhexyl Diméthyl PABA vendu notamment sous le nom « ESCALOL 507 » par ISP,
- Glyceryl PABA,
- PEG-25 PABA vendu sous le nom « UVINUL P25 » par BASF,

Dérivés salicyliques :

- Homosalate vendu sous le nom « EUSOLEX HMS » par RONA/EM INDUSTRIES,
- Ethylhexyl Salicylate vendu sous le nom « NEO HELIOPAN OS » par HAARMANN et REIMER,
- Dipropyleneglycol Salicylate vendu sous le nom « DIPSAL » par SCHER,
- TEA Salicylate, vendu sous le nom « NEO HELIOPAN TS » par HAARMANN et REIMER,

Dérivés de  $\beta,\beta'$ -diphénylacrylate :

- Octocrylene vendu notamment sous le nom commercial « UVINUL N539 » par BASF,
- Etocrylene, vendu notamment sous le nom commercial « UVINUL N35 » par BASF,

Dérivés de la benzophénone :

- Benzophenone-1 vendu sous le nom commercial « UVINUL 400 » par BASF,
- Benzophenone-2 vendu sous le nom commercial « UVINUL D50 » par BASF
- Benzophenone-3 ou Oxybenzone, vendu sous le nom commercial « UVINUL M40 » par BASF,
- Benzophenone-4 vendu sous le nom commercial « UVINUL MS40 » par BASF,
- Benzophenone-5
- Benzophenone-6 vendu sous le nom commercial « HELISORB 11 » par NORQUAY
- Benzophenone-8 vendu sous le nom commercial « SPECTRA-SORB UV-24 » PAR AMERICAN CYANAMID
- Benzophenone-9 vendu sous le nom commercial « UVINUL DS-49 » par BASF,
- Benzophenone-12

Dérivé du benzylidène camphre :

- 3-Benzylidene camphor fabriqué sous le nom « MEXORYL SD » par CHIMEX,
- Benzylidene Camphor Sulfonic Acid fabriqué sous le nom « MEXORYL SL » par CHIMEX,
- Camphor Benzalkonium Methosulfate fabriqué sous le nom « MEXORYL SO » par CHIMEX,
- -Terephthalylidene Dicamphor Sulfonic Acid fabriqué sous le nom « MEXORYL SX » par CHIMEX,
- Polyacrylamidomethyl Benzylidene Camphor fabriqué sous le nom « MEXORYL SW » par CHIMEX,

Dérivés du phényl benzimidazole :

- Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid vendu notamment sous le nom commercial « EUSOLEX 232 » par MERCK,
- Disodium Phenyl Dibenzimidazole Tetra-sulfonate vendu sous le nom commercial « NEO HELIOPAN AP » par HAARMANN et REIMER,

Dérivés de la triazine :

- Anisotriazine vendu sous le nom commercial «TINOSORB S » par CIBA SPECIALTY CHEMICALS
- Ethylhexyl triazone vendu notamment sous le nom commercial «UVINUL T150 » par BASF,
- Diethylhexyl Butamido Triazone vendu sous le nom commercial « UVASORB HEB » par SIGMA 3V,
- la 2,4,6-tris-(4'-amino benzalmalonate de diisobutyle)-s- triazine.

Dérivés du phenyl benzotriazole :

- Drometrizole Trisiloxane vendu sous le nom « SILATRIZOLE » par RHODIA CHIMIE ,
- Méthylène bis-Benzotriazolyl Tetramethylbutylphénol, vendu sous forme solide sous le nom commercial « MIXXIM BB/100 » par FAIRMOUNT CHEMICAL ou sous forme micronisé en dispersion aqueuse sous le nom commercial « TINOSORB M » par CIBA SPECIALTY CHEMICALS,

Dérivés anthraniliques :

- Menthyl anthranilate vendu sous le nom commercial commercial « NEO HELIOPAN MA » par HAARMANN et REIMER,

Dérivés d'imidazolines :

- Ethylhexyl Dimethoxybenzylidene Dioxoimidazoline Propionate,

Dérivés du benzalmalonate :

- Polyorganosiloxane à fonction benzalmalonate vendu sous la dénomination commerciale « PARSOL SLX » par HOFFMANN LA ROCHE et leurs mélanges.

Les filtres UV organiques solubles plus particulièrement préférés sont choisis parmi les composés suivants :

- Ethylhexyl Salicylate,
  - Octocrylene,
  - Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid,
  - Terephthalylidene Dicamphor Sulfonic,,
  - Benzophenone-3,
  - Benzophenone-4,
  - Benzophenone-5,
  - Disodium Phenyl Dibenzimidazole Tetra-sulfonate,
  - Anisotriazine,
  - Ethylhexyl triazone,
  - Diethylhexyl Butamido Triazone,
  - la 2,4,6-tris-(4'-amino benzalmalonate de diisobutyle)-s- triazine.
  - Méthylène bis-Benzotriazolyl Tetramethylbutylphénol
  - Drometrizole Trisiloxane,
- et leurs mélanges.

Les compositions cosmétiques selon l'invention peuvent encore contenir des pigments ou bien encore des nanopigments (taille moyenne des particules primaires:



généralement entre 5 nm et 100 nm, de préférence entre 10 nm et 50 nm) d'oxydes métalliques enrobés ou non comme par exemple des nanopigments d'oxyde de titane (amorphe ou cristallisé sous forme rutil et/ou anatase), de fer, de zinc, de zirconium ou de cérium qui sont tous des agents photoprotecteurs UV bien connus en soi. Des agents d'enrobage classiques sont par ailleurs l'alumine et/ou le stéarate d'aluminium. De tels nanopigments d'oxydes métalliques, enrobés ou non enrobés, sont en particulier décrits dans les demandes de brevets EP-A-0518772 et EP-A-0518773.

Les compositions selon l'invention peuvent également contenir des agents de bronzage et/ou de brunissage artificiels de la peau (agents autobronzants), tels que par exemple de la dihydroxyacétone (DHA).

Les compositions de l'invention peuvent comprendre en outre des adjuvants cosmétiques classiques notamment choisis parmi les corps gras, les solvants organiques, les épaississants ioniques ou non ioniques, les adoucissants, les antioxydants, les agents anti radicaux libres, les opacifiants, les stabilisants, les émoullissants, les silicones, les  $\alpha$ -hydroxyacides, les agents anti-mousse, les agents hydratants, les vitamines, les agents répulsifs contre les insectes, les parfums, les conservateurs, les tensioactifs, les anti-inflammatoires, les antagonistes de substance P, les charges, les polymères, les propulseurs, les agents alcalinisants ou acidifiants, les colorants ou tout autre ingrédient habituellement utilisé en cosmétique, en particulier pour la fabrication de compositions antisolaires sous forme d'émulsions.

Les corps gras peuvent être constitués par une huile ou une cire ou leurs mélanges. Par huile, on entend un composé liquide à température ambiante. Par cire, on entend un composé solide ou substantiellement solide à température ambiante, et dont le point de fusion est généralement supérieur à 35°C. Ils comprennent également les acides gras, les alcools gras et les esters d'acides gras, linéaires ou cycliques tels que les dérivés d'acide benzoïque, trimellitique et hydroxy-benzoïque.

Comme huiles, on peut citer les huiles minérales (paraffine); végétales (huile d'amande douce, de macadamia, de pépin de cassis, de jojoba) ; synthétiques comme le perhydrosqualène, les alcools, les acides ou les esters gras (comme le benzoate d'alcools en C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub> vendu sous la dénomination commerciale « Finsolv TN » par la société Finetex, le palmitate d'octyle, le lanolate d'isopropyle, les triglycérides dont ceux des acides caprique/caprylique), les esters et éthers gras oxyéthylénés ou oxypropylénés; siliconées (cyclométhicone, polydiméthysiloxanes ou PDMS) ou fluorées, les polyalkylènes.

Comme composés cireux, on peut citer la paraffine, la cire de carnauba, la cire d'abeille, l'huile de ricin hydrogénée.

Parmi les solvants organiques, on peut citer les alcools et polyols inférieurs.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires et/ou leurs quantités de manière telle que les propriétés avantageuses, en particulier la photostabilité et l'efficacité, attachées intrinsèquement aux compositions conformes à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

Les compositions de l'invention peuvent être préparées selon les techniques bien connues de l'homme de l'art, en particulier celles destinées à la préparation d'émulsions de type huile-dans-eau ou eau-dans-huile.

Ces compositions peuvent se présenter en particulier sous forme d'émulsion, simple ou complexe (H/E, E/H, H/E/H ou E/H/E) telle qu'une crème, un lait, un gel ou un gel crème, de poudre, de bâtonnet solide et éventuellement être conditionnée en aérosol et se présenter sous forme de mousse ou de spray.

Lorsqu'il s'agit d'une émulsion, la phase aqueuse de celle-ci peut comprendre une dispersion vésiculaire non ionique préparée selon des procédés connus (Bangham, Standish and Watkins. J. Mol. Biol. 13, 238 (1965), FR2315991 et FR2416008).

La composition cosmétique de l'invention peut être utilisée comme composition protectrice de l'épiderme humain ou des cheveux contre les rayons ultraviolets, comme composition antisolaire ou comme produit de maquillage.

Lorsque la composition cosmétique selon l'invention est utilisée pour la protection de l'épiderme humain contre les rayons UV, ou comme composition antisolaire, elle peut se présenter sous forme de suspension ou de dispersion dans des solvants ou des corps gras, sous forme de dispersion vésiculaire non ionique ou encore sous forme d'émulsion, de préférence de type huile-dans-eau, telle qu'une crème ou un lait, sous forme de pommade, de gel, de gel crème, de bâtonnet solide, de poudre, de stick, de mousse aérosol ou de spray.

Lorsque la composition cosmétique selon l'invention est utilisée pour la protection des cheveux contre les rayons UV, elle peut se présenter sous forme de shampooing, de lotion, de gel, d'émulsion, de dispersion vésiculaire non ionique et constituer par exemple une composition à rincer, à appliquer avant ou après shampooing, avant ou après coloration ou décoloration, avant, pendant ou après permanente ou défrisage, une lotion ou un gel coiffants ou traitants, une lotion ou un gel pour le brushing ou la mise en plis, une composition de permanente ou de défrisage, de coloration ou décoloration des cheveux.

Lorsque la composition est utilisée comme produit de maquillage des cils, des sourcils ou de la peau, tel que crème de traitement de l'épiderme, fond de teint, bâton de rouge à lèvres, fard à paupières, fard à joues, mascara ou ligneur encore appelé "eye liner", elle peut se présenter sous forme solide ou pâteuse, anhydre ou aqueuse, comme des émulsions huile dans eau ou eau dans huile, des dispersions vésiculaires non ioniques ou encore des suspensions.

A titre indicatif, pour les formulations antisolaires conformes à l'invention qui présentent un support de type émulsion huile-dans-eau, la phase aqueuse (comprenant notamment les filtres hydrophiles) représente généralement de 50 à 95% en poids, de préférence de 70 à 90% en poids, par rapport à l'ensemble de la formulation, la phase huileuse (comprenant notamment les filtres lipophiles) de 5 à 50% en poids, de préférence de 10 à 30% en poids, par rapport à l'ensemble de la formulation, et le ou les (co)émulsionnant(s) de 0,5 à 20% en poids, de préférence de 2 à 10% en poids, par rapport à l'ensemble de la formulation.

Comme indiqué en début de description, un objet de l'invention est l'utilisation d'une composition telle que définie précédemment pour la fabrication d'une composition cosmétique ou dermatologique destinées à la protection de la peau et/ou des cheveux contre le rayonnement ultraviolet, en particulier le rayonnement solaire.

Un autre objet de la présente invention réside dans un procédé pour améliorer la stabilité vis-à-vis du rayonnement UV du p-méthyl-benzylidène camphre en présence d'un filtre UV du type dérivé de dibenzoylméthane consistant à ajouter une quantité efficace d'au moins un 4,4-diarylbutadiène tel que défini ci-dessus.

Un autre objet de la présente invention consiste en l'utilisation d'un filtre UV du type 4,4-diarylbutadiène tel que défini ci-dessus dans la préparation d'une composition cosmétique ou dermatologique comprenant au moins un filtre UV du type dérivé du dibenzoylméthane et au moins le p-méthyl benzylidène camphre dans le but de d'améliorer la stabilité vis-à-vis des rayons UV le p-méthyl-benzylidène camphre.

Des exemples concrets, mais nullement limitatifs, illustrant l'invention, vont maintenant être donnés.

COMPOSITION	EX 1
Mélange mono /distéarate de glycerol / stéarate de polyéthylène glycol (100 OE) (ARLACEL 165 FL - ICI)	2
Alcool stéarylique (LANETTE 18 - HENKEL)	1
Acide stéarique d'huile de palme (STEARINE TP - STEARINERIE DUBOIS)	2.5
Polydiméthylsiloxane (DOW CORNING 200 FLUID - DOW CORNING)	0.5
Benzoate d'alcools en C12/C15 (WITCONOL TN -WITCO)	20
Triéthanolamine	0.5
Octocrylene ( UVINUL N539, BASF)	8
Butyl Methoxydibenzoylmethane (PARSOL 1789 HOFFMANN LA ROCHE)	2
4-Methylbenzylidene camphor (EUSOLEX 6300, MERCK)	2.5
Composé de formule (1)	6
Glycérine	4
Triéthanolamine	0.3
Acide polyacrylique (SYNTHALEN K - 3V)	0.4
Conservateurs	qs
Eau déminéralisée qsp	100 g

COMPOSITION	EX 2
Mélange mono /distéarate de glycerol / stéarate de polyéthylène glycol (100 OE) (ARLACEL 165 FL - ICI)	2
Alcool stéarylique (LANETTE 18 - HENKEL)	1
Acide stéarique d'huile de palme (STEARINE TP - STEARINERIE DUBOIS)	2.5
poly diméthylsiloxane (DOW CORNING 200 FLUID - DOW CORNING)	0.5
Benzoate d'alcools en C12/C15 (WITCONOL TN -WITCO)	20
Triéthanolamine	0.5
Butyl Methoxydibenzoylmethane (PARSOL 1789 HOFFMANN LA ROCHE)	1
Composé de formule (6)	8
4-Methylbenzylidene camphor (EUSOLEX 6300, MERCK)	3
Glycérine	4
Oxybenzone, ( UVINUL M40, BASF)	7.5
Triéthanolamine	0.3
Acide polyacrylique (SYNTHALEN K - 3V)	0.4
Conservateurs	qs
Eau déminéralisée qsp	100 g

## REVENDECATIONS

1. Composition cosmétique ou dermatologique, à usage topique, en particulier pour la photoprotection de la peau et des cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un support cosmétiquement acceptable :

(c) au moins un filtre UV du type dérivé du dibenzoylméthane et

(d) le p-méthyl-benzylidène camphre et

(c) au moins un composé 4,4-diarylbutadiène ; le rapport en poids du composé 4,4-diarylbutadiène sur le dérivé de dibenzoylméthane étant supérieur à 2,5 et ladite composition ne contenant pas de dérivé de cinnamate.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le dérivé de dibenzoylméthane est choisi parmi :

- le 2-méthyldibenzoylméthane
- le 4-méthyldibenzoylméthane
- le 4-isopropyldibenzoylméthane
- le 4-tert.-butyldibenzoylméthane
- le 2,4-diméthyldibenzoylméthane
- le 2,5-diméthyldibenzoylméthane
- le 4,4'-diisopropyldibenzoylméthane
- le 4,4'-diméthoxydibenzoylméthane
- le 4-tert.-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane
- le 2-méthyl-5-isopropyl-4'-méthoxydibenzoylméthane
- le 2-méthyl-5-tert.-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane
- le 2,4-diméthyl-4'-méthoxydibenzoylméthane
- le 2,6-diméthyl-4-tert.-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane.

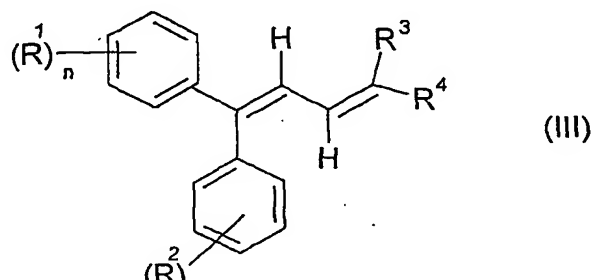
3. Composition selon la revendication 2, caractérisé par le fait que le dérivé de dibenzoylméthane est le 4-(ter.-butyl) 4'-méthoxy dibenzoylméthane.

4. Composition selon la revendication 2, caractérisé par le fait que le dérivé de dibenzoylméthane est le 4-isopropyl-dibenzoylméthane.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, où le dérivé du dibenzoylméthane est présent à des teneurs allant de 0,5 à 15% en poids et de préférence de 1 % à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, où le p-méthyl-benzylidène camphre est présent à des teneurs allant de 0,5 à 15% en poids et de préférence de 1 % à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

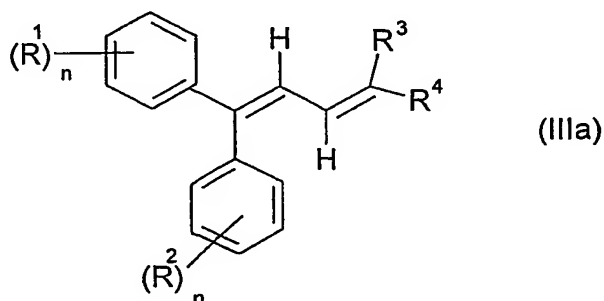
7. Composition l'une quelconque des revendications 1 à 6, où le composé 4,4-diarylbutadiène répond à la formule (III) suivante :



dans laquelle le système diène est de configuration Z,Z ; Z,E ; E,Z ou E,E ou des mélanges desdites configurations et où :

- $R^1$  et  $R^2$ , identiques ou différents, désignent hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_{20}$ , linéaire ou ramifié ; un radical alcényle en  $C_2-C_{10}$  ; un radical alcoxy en  $C_1-C_{12}$  ; un radical cycloalkyle en  $C_3-C_{10}$  ; un radical cycloalcényle en  $C_3-C_{10}$  ; un radical alcoxycarbonyle en  $C_1-C_{20}$  linéaire ou ramifié ; un radical monoalkylamino en  $C_1-C_{12}$ , linéaire ou ramifié ; un radical dialkylamino en  $C_1-C_{12}$ , linéaire ou ramifié ; un aryle ; un hétéroaryle ou un substituant hydrosolubilisant choisi parmi un groupe carboxylate, un groupe sulfonate ou un reste ammonium ;
- $R^3$  désigne un groupe  $COOR^5$  ;  $COR^5$  ;  $CONR^5R^6$  ; CN ; un radical alkyle en  $C_1-C_{20}$ , linéaire ou ramifié ; un radical alcényle en  $C_2-C_{10}$  ; un radical cycloalkyle en  $C_3-C_{10}$  ; un radical bicycloalkyle en  $C_7-C_{10}$  ; un radical cycloalcényle en  $C_3-C_{10}$  ; un radical bicycloalcényle en  $C_7-C_{10}$  ; un aryle en  $C_6-C_{18}$  ; un hétéroaryle en  $C_3-C_7$  ;
- $R^4$  désigne un groupe  $COOR^6$  ;  $COR^6$  ;  $CONR^5R^6$  ; CN ; un radical alkyle en  $C_1-C_{20}$ , linéaire ou ramifié ; un radical alcényle en  $C_2-C_{10}$  ; un radical cycloalkyle en  $C_3-C_{10}$  ; un radical bicycloalkyle en  $C_7-C_{10}$  ; un radical cycloalcényle en  $C_3-C_{10}$  ; un radical bicycloalcényle en  $C_7-C_{10}$  ; un aryle ; un hétéroaryle ;
- $R^5$  et  $R^6$ , identiques ou différents, désignent hydrogène ;  $[X]_p-R^7$ ,  $C_1-C_6$ -alkylène- $SO_3Y$  ;  $C_1-C_6$ -alkylène- $PO_3Y$  ;  $C_1-C_6$ -alkylène- $N(R^8)_3^+ A^-$  ; un radical alkyle en  $C_1-C_{20}$ , linéaire ou ramifié ; un radical alcényle en  $C_2-C_{10}$  ; un radical cycloalkyle en  $C_3-C_{10}$  ; un radical bicycloalkyle en  $C_7-C_{10}$  ; un radical cycloalcényle en  $C_3-C_{10}$  ; un radical bicycloalcényle en  $C_7-C_{10}$  ; un aryle ; un hétéroaryle ;
- X désigne un groupe  $-CH_2-CH_2-Z-$ ,  $-CH_2CH_2CH_2Z-$ ,  $-CH(CH_3)-CH_2-Z-$ ,  $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-Z-$ ,  $-CH_2-CH(CH_2CH_3)-Z-$  ;
- A désigne Cl, Br, I,  $SO_4R^9$  ;
- Y désigne hydrogène,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Li^+$ ,  $Al^{3+}$ ,  $-N(R^8)_4^+$  ;
- Z désigne O ou NH ;
- $R^7$  et  $R^8$ , identiques ou différents, désignent hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_6$ , linéaire ou ramifié ; un radical alcényle en  $C_2-C_6$ , linéaire ou ramifié ; un radical acyle en  $C_1-C_6$  linéaire ou ramifié ;
- $R^9$  désigne hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_6$ , linéaire ou ramifié ; un radical alcényle en  $C_2-C_6$  ;
- n varie de 1 à 3 ;
- p varie de 1 à 150.

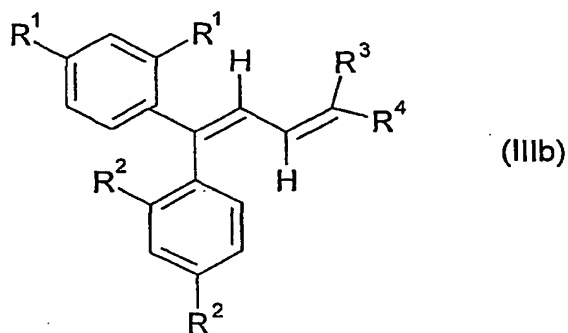
8. Composition selon la revendication 7, où le composé de formule (III) est choisi parmi ceux de formule (IIIa) suivante :



dans laquelle le système diène est de configuration Z,Z ; Z,E ; E,Z ou E,E ou des mélanges desdites configurations et où :

- $R^1$  et  $R^2$ , identiques ou différents, désignent hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_8$  ; un radical alcoxy en  $C_1-C_8$  ; un substituant hydrosolubilisant choisi parmi un groupe carboxylate, un groupe sulfonate ou un reste ammonium ;
- $R^3$  désigne un groupe  $COOR^5$  ;  $CONR^5R^6$  ;  $CN$  ;
- $R^4$  désigne un groupe  $COOR^6$  ;  $CONR^5R^6$  ;
- $R^5$  désigne hydrogène ;  $[X]_p-R^7$  ;  $C_1-C_6$ -alkylène- $SO_3Y$  ;  $C_1-C_6$ -alkylène- $N(R^8)_3^+ A^-$  ;
- $R^6$  désigne  $[X]_p-R^7$  ;  $C_1-C_6$ -alkylène- $SO_3Y$  ;  $C_1-C_6$ -alkylène- $N(R^8)_3^+ A^-$  ;
- $X$  désigne un groupe  $-CH_2-CH_2-O-$ ,  $-CH_2CH_2CH_2O-$ ,  $-CH(CH_3)-CH_2-O-$ ,
- $A$  désigne  $Cl$ ,  $Br$ ,  $I$ ,  $SO_4R^9$  ;
- $Y$  désigne hydrogène,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Li^+$ ,  $Al^{3+}$ ,  $-N(R^8)_4^+$
- $R^7$ ,  $R^8$  et  $R^9$  identiques ou différents, désignent hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_3$ , linéaire ou ramifié ;
- $n$  varie de 1 à 3
- $p$  varie de 1 à 50.

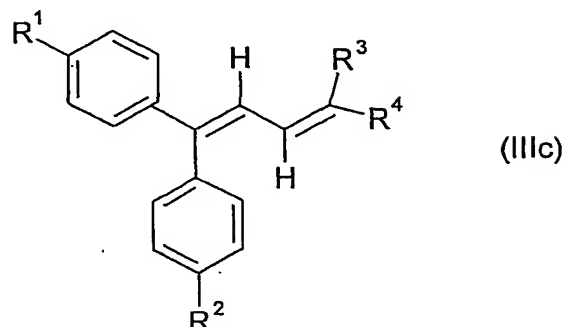
9. Composition selon la revendication 8, où le composé de formule (III) est choisi parmi ceux de formule (IIIb) suivante :



dans laquelle le système diène est de configuration Z,Z ; Z,E ; E,Z ou E,E ou des mélanges desdites configurations et où :

- $R^1$  et  $R^2$ , identiques ou différents, désignent hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_8$  ; un radical alcoxy en  $C_1-C_8$  ;
- $R^3$  désigne un groupe  $COOR^5$  ;  $CONR^5R^6$  ;  $CN$  ;
- $R^4$  désigne un groupe  $COOR^6$  ;  $CONR^5R^6$  ;
- $R^5$  désigne hydrogène ;  $[X]_p-R^7$  ;  $C_1-C_6$ -alkylène- $SO_3Y$  ;  $C_1-C_6$ -alkylène- $N(R^8)_3^+ A^-$  ;
- $R^6$  désigne  $[X]_p-R^7$  ;  $C_1-C_6$ -alkylène- $SO_3Y$  ;  $C_1-C_6$ -alkylène- $N(R^8)_3^+ A^-$  ;
- $X$  désigne un groupe  $-CH_2-CH_2-O-$ ,  $-CH_2CH_2CH_2O-$ ,  $-CH(CH_3)-CH_2-O-$ ,
- $A$  désigne  $Cl$ ,  $Br$ ,  $I$ ,  $SO_4R^9$  ;
- $Y$  désigne hydrogène,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Li^+$ ,  $Al^{3+}$ ,  $-N(R^8)_4^+$
- $R^7$ ,  $R^8$  et  $R^9$  identiques ou différents, désignent hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_3$ , linéaire ou ramifié ;
- $p$  varie de 1 à 50.

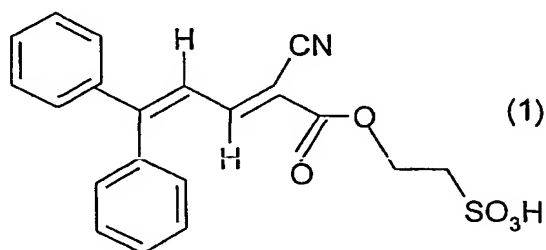
10. Composition selon la revendication 9, où le composé de formule (III) est choisi parmi ceux répondant à la formule (IIIc) suivante :



dans laquelle le système diène est de configuration Z,Z ; Z,E ; E,Z ou E,E ou des mélanges desdites configurations et où :

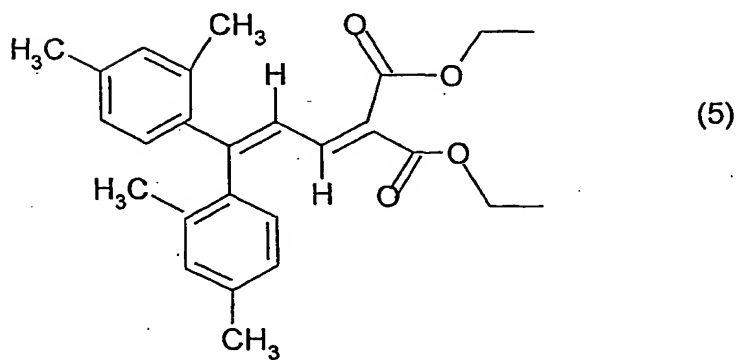
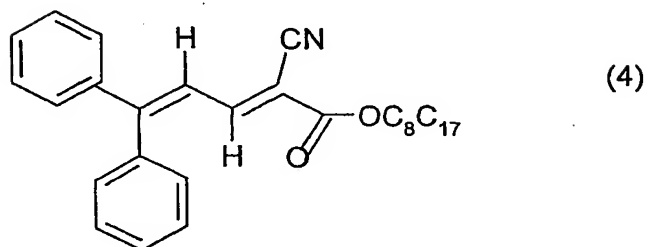
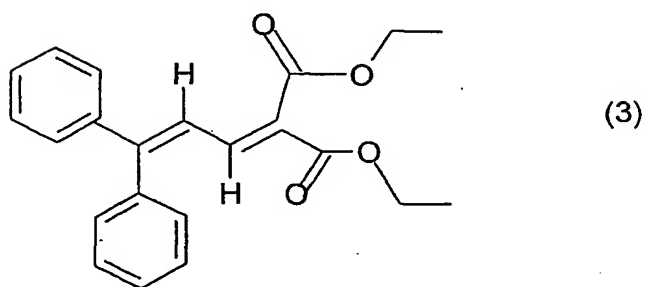
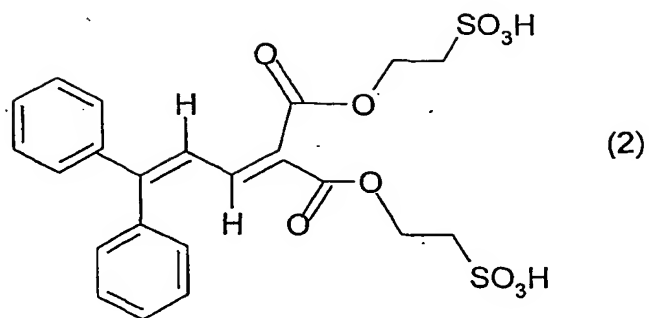
- $R^1$  et  $R^2$ , identiques ou différents, désignent hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_8$  ; un radical alcoxy en  $C_1-C_8$  ;
- $R^3$  désigne un groupe  $COOR^5$  ;  $CONR^5R^6$  ;  $CN$  ;
- $R^4$  désigne un groupe  $COOR^6$  ;  $CONR^5R^6$  ;
- $R^5$  désigne hydrogène ;  $[X]_p-R^7$  ;  $C_1-C_6$ -alkylène- $SO_3Y$  ;  $C_1-C_6$ -alkylène- $N(R^8)_3^+ A^-$  ;
- $R^6$  désigne  $[X]_p-R^7$  ;  $C_1-C_6$ -alkylène- $SO_3Y$  ;  $C_1-C_6$ -alkylène- $N(R^8)_3^+ A^-$  ;
- $X$  désigne un groupe  $-CH_2-CH_2-O-$ ,  $-CH_2CH_2CH_2O-$ ,  $-CH(CH_3)-CH_2-O-$ ,
- $A$  désigne  $Cl$ ,  $Br$ ,  $I$ ,  $SO_4R^9$  ;
- $Y$  désigne hydrogène,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Li^+$ ,  $Al^{3+}$ ,  $-N(R^8)_4^+$
- $R^7$ ,  $R^8$  et  $R^9$  identiques ou différents, désignent hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_3$ , linéaire ou ramifié ;
- $p$  varie de 1 à 50.

11. Composition selon la revendication 9 ou 10, où le composé 4,4-diarylbutadiène est choisi parmi les composés suivants :

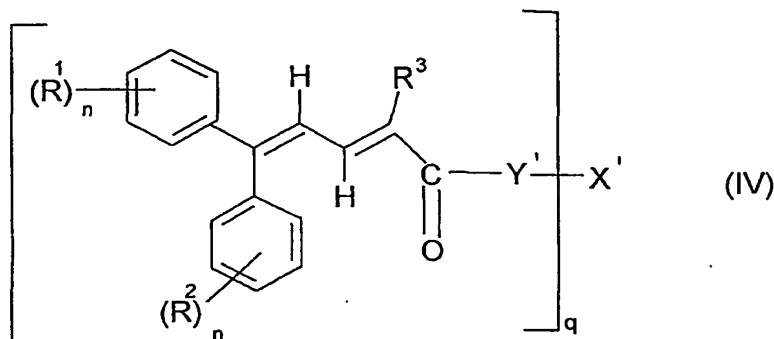




24



12. Composition selon la revendication 1, où le composé 4,4-diarylbutadiène est un oligomère répondant à la formule (IV) suivante :



dans laquelle le système diène est de configuration Z,Z ; Z,E ; E,Z ou E,E ou des mélanges desdites configurations et où :

- R¹, R² R³ et n ont les mêmes significations indiquées dans la formule (III) dans la revendication 7 ;
- Y' désigne un groupe -O- ou -NR¹⁰-
- R¹⁰ désigne hydrogène ; un radical alkyle en C₁-C₂₀, linéaire ou ramifié ; un radical alcényle en C₂- C₁₀ ; un radical cycloalkyle en C₃-C₁₀ ; un radical bicycloalkyle en C₇-C₁₀ ; un radical cycloalcényle en C₃-C₁₀ ; ; un radical bicycloalcényle en C₇-C₁₀ ; un aryle ; un hétéroaryle ;
- X' désigne un reste de polyol linéaire ou ramifié, aliphatique ou cycloaliphatique comprenant de 2 à 10 groupes hydroxy et de valence q ; la chaîne carbonée dudit reste pouvant être interrompue par un ou plusieurs atomes de soufre ou d'oxygène ; un ou plusieurs groupes imines ou un ou plusieurs alkylimino en C₁-C₄ ;
- q varie de 2 à 10.

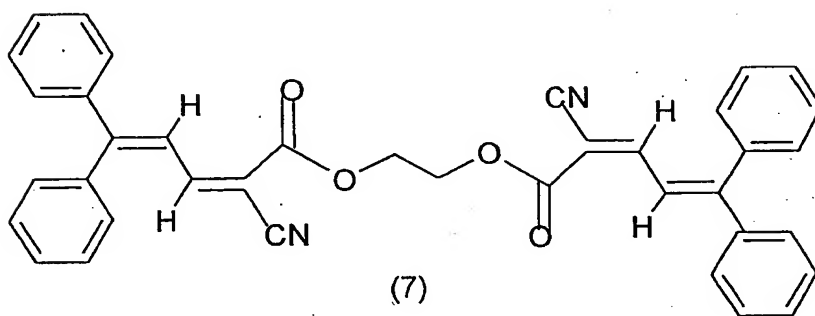
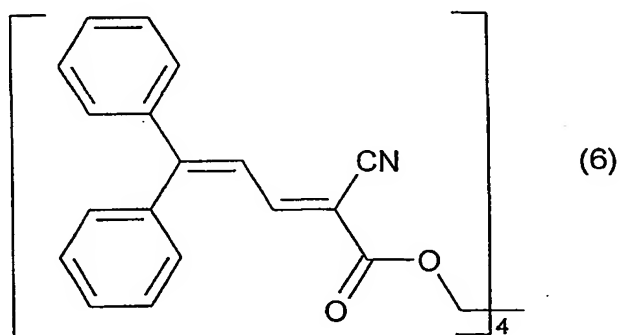
13. Composition selon la revendication 12, où le composé de formule (IV) est choisi parmi ceux pour lesquels :

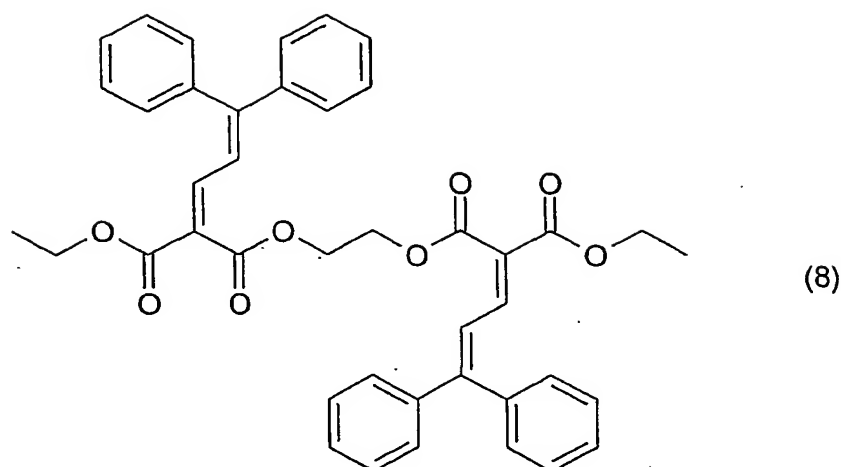
- R¹ et R², identiques ou différents, désignent hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₁₂ ; un radical alcoxy en C₁-C₈ ; un substituant hydrosolubilisant choisi parmi un groupe carboxylate, un groupe sulfonate ou un reste ammonium ;
- R³ désigne un groupe COOR⁵ ; CONR⁵R⁶ ; CN ; un radical cycloalkyle en C₃-C₁₀ ; un radical bicycloalkyle en C₇-C₁₀ ;
- R⁵ et R⁶, identiques ou différents, désignent un radical alkyle en C₁-C₂₀, linéaire ou ramifié ; un radical cycloalkyle en C₃-C₁₀ ; un radical bicycloalkyle en C₇-C₁₀ ; naphthyle ou phényle éventuellement substitué ;
- X' désigne un reste de polyol comprenant de 2 à 6 groupes hydroxy et plus particulièrement de 2 à 4.

14. Composition selon la revendication 13, où le composé de formule (IV) est choisi parmi ceux pour lesquels :

- X' désigne un reste d'éthanol ou de pentaérythrol.

15. Composition selon la revendication 13, où le composé de formule (IV) est choisi parmi les composés suivants :





16. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, où composé 4,4-diarylbutadiène est présent à des teneurs allant de 0,5 à 15% en poids et de préférence de 1 % à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

17. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisée par le fait qu'elle contient en plus d'autres filtres organiques actifs dans l'UV-A et/ou l'UV-B.

18. Composition selon la revendication 17, où le ou les filtres UV organiques complémentaires sont choisis parmi les anthranilates ; les dérivés salicyliques, les dérivés du camphre autres que le p-méthyl benzylidène camphre ; les dérivés de triazine ; les dérivés de la benzophénone ; les dérivés de  $\beta,\beta'$ -diphénylacrylate, les dérivés de benzotriazole ; les dérivés de benzimidazole ; les imadazolines ; les dérivés bis-benzoazolyle ; les dérivés de l'acide p-aminobenzoïque (PABA) ; les dérivés de méthylène bis-(hydroxyphényl benzotriazole) ; les polymères filtres et silicones filtres ; les dimères dérivés d' $\alpha$ -alkylstyrène.

19. Composition selon la revendication 18, caractérisée par le fait que le ou les filtres UV organiques sont choisis parmi les composés suivants :

- Ethylhexyl Salicylate,
  - Octocrylene,
  - Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid,
  - Terephthalylidene Dicapnor Sulfonic,,
  - Benzophenone-3,
  - Benzophenone-4,
  - Benzophenone-5,
  - Disodium Phenyl Dibenzimidazole Tetra-sulfonate,
  - Anisotriazine,
  - Ethylhexyl triazone,
  - Diethylhexyl Butamido Triazone,
  - la 2,4,6-tris-(4'-amino benzalmalonate de diisobutyle)-s- triazine.
  - Méthylène bis-Benzotriazolyl Tetramethylbutylphénol
  - Drometrizole Trisiloxane,
- et leurs mélanges.

20. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre, des pigments ou des nanopigments d'oxydes métalliques, enrobés ou non.

21. Composition selon la revendication 20, caractérisée par le fait que lesdits pigments ou nanopigments sont choisis parmi les oxydes de titane, de zinc, de fer, de zirconium, de cérium et leurs mélanges, enrobés ou non.

22. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre au moins un agent de bronzage et/ou de brunissage artificiel de la peau.

23. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 22, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre au moins un adjuvant choisi parmi les corps gras, les solvants organiques, les épaississants ioniques ou non ioniques, les adoucissants, les antioxydants, les agents anti radicaux libres, les opacifiants, les stabilisants, les émoullients, les silicones, les  $\alpha$ -hydroxyacides, les agents anti-mousse, les agents hydratants, les vitamines, les agents répulsifs contre les insectes, les parfums, les conservateurs, les tensioactifs, les antiinflammatoires, les antagonistes de substance P, les charges, les polymères, les propulseurs, les agents alcalinisants ou acidifiants, les colorants.

24. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 22, caractérisée par le fait qu'il s'agit d'une composition protectrice de l'épiderme humain ou d'une composition antisolare et qu'elle se présente sous forme d'une dispersion vésiculaire non ionique, d'une émulsion, en particulier d'une émulsion de type huile-dans-eau, d'une crème, d'un lait, d'un gel, d'un gel crème, d'une suspension, d'une dispersion, d'une poudre, d'un bâtonnet solide, d'une mousse ou d'un spray.

25. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 23, caractérisée par le fait qu'il s'agit d'une composition de maquillage des cils, des sourcils ou de la peau et qu'elle se présente sous forme solide ou pâteuse, anhydre ou aqueuse, d'une émulsion, d'une suspension ou d'une dispersion.

26. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 23, caractérisée par le fait qu'il s'agit d'une composition destinée à la protection des cheveux contre les rayons ultraviolets et qu'elle se présente sous la forme d'un shampooing, d'une lotion, d'un gel, d'une émulsion, d'une dispersion vésiculaire non ionique.

27 . Utilisation d'une composition telle que définie dans les revendications 1 à 23 pour la fabrication de compositions cosmétiques ou dermatologiques destinées à la protection de la peau et/ou des cheveux contre le rayonnement ultraviolet, en particulier le rayonnement solaire.

28. Procédé pour améliorer la stabilité vis-à-vis du rayonnement UV du p-méthyl-benzylidène camphre en présence d'un filtre UV du type dérivé de dibenzoylméthane, caractérisé par le fait qu'il consiste à ajouter à ladite association une quantité efficace d'au moins un composé 4,4-diarylbutadiène tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 15.

29. Utilisation d'un composé 4,4-diarylbutadiène tel que défini dans l'une quelconque des revendications précédentes dans la préparation d'une composition cosmétique ou dermatologique comprenant au moins le p-méthyl-benzylidène camphre et au moins un filtre UV du type dérivé du dibenzoylméthane dans le but de d'améliorer la stabilité vis-à-vis des rayons UV dudit p-méthyl-benzylidène camphre.